

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 59 267.5

Anmeldetag: 17. Dezember 2002


Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Isocyanstaddukte

IPC: C 08 G, C 08 L, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Letang

Patentansprüche

1. Isocyanataddukte, herstellbar durch Umsetzung mindestens
5 eines Polyisocyanats mit Verbindungen mit mindestens zwei mit
Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, mit einem
kristallinen Anteil von kleiner 10 J/g, bestimmt durch Differential-Scanning Calorimetrie nach DIN 51 004 bei 20 K/min
von Raumtemperatur bis 250°C unter Verwendung von Stickstoff
10 mit 3l/h als Trägergas und einem Aromatengehalt, angegeben
als Kohlenstoffatome in aromatischen Ringen, von kleiner als
31 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanat-
addukte.
- 15 2. Isocyanataddukte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
sie eine Wärmeleitfähigkeit, bestimmt nach der Hitzdraht
Methode bei 23°C, von kleiner 0,2 W/m*K ist, bevorzugt kleiner
0,19 W/m*K, aufweisen.
- 20 3. Isocyanataddukte nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie Füllstoffe enthalten.
4. Isocyanataddukte nach den Ansprüchen 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Füllstoffe Mikrohohlkugeln mit einer mög-
25 lichen Druckbelastung von größer 10 bar sind.
5. Isocyanataddukte nach den Ansprüchen 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass die Füllstoffe Mikrohohlglaskugeln sind.
- 30 6. Isocyanataddukte nach den Ansprüchen 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass die Füllstoffe Mikrokunststoffhohlkugeln sind.
7. Isocyanataddukte nach den Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass die Füllstoffe keramische Mikrohohlkugeln
35 sind.

40

45

727/2002 Kes/fr 17.12.2002

2

8. Verfahren zur Herstellung von Isocyanataddukten nach Anspruch 1 bis 7 durch Umsetzung von
- a) mindestens difunktionellen Isocyanaten mit
 - b) mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von
 - c) Katalysatoren
- dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens ein Polyetherol bi) mit einer Funktionalität größer 2,5 und einer Molmasse größer 300, bevorzugt zwischen 300 und 1000 g/mol, und mindestens ein Polyol bii) mit einer Molmasse größer 1000 g/mol und einer Funktionalität zwischen 1,7 und 3 enthalten und die Umsetzung bei einer Kennzahl kleiner 200 durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Isocyanat a) eine Mischung aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanaten eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, dass das Isocyanat in einer Menge von kleiner 54 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht aller Einsatzstoffe, eingesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) zusätzlich mindestens ein Polyetherol biii) mit einer Molmasse kleiner 1000 g/mol und einer Funktionalität kleiner 2,5 enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) zusätzlich mindestens ein Polyesterol biv) enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) weiterhin mindestens einen difunktionellen Kettenverlängerer bv) mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 62 und 400 g/mol enthält.
14. Verfahren nach Ansprüchen 15, dadurch gekennzeichnet dass als Katalysatoren Aminkatalysatoren und/oder Trimerisierungskatalysatoren verwendet werden.
15. Verwendung von Isocyanataddukten nach Anspruch 1 bis 7 zur Isolierung von Rohren.

3

16. Verwendung von Isocyanataddukten nach Anspruch 1 bis 7 zur Herstellung von Sandwichelementen.
17. Verwendung von Isocyanataddukten nach Anspruch 1 bis 7 als Isolierstege für Türen und Fenster.

10

15

20

25

30

35

40

45

Isocyanataddukte

Beschreibung

5

Gegenstand der Erfindung sind im wesentlichen kompakte Isocyanataddukte mit geringer Wärmeleitfähigkeit.

10 Kunststoffe, die durch Reaktion von Polyisocyanaten hergestellt werden, in folgenden als Isocyanataddukte bezeichnet, werden in vielen Bereichen der Technik eingesetzt. Zu den Isocyanataddukten gehören beispielsweise die Polyurethane, Polyisocyanurate und Polyharnstoffe.

15 Ein wesentliches Einsatzgebiet der Isocyanataddukte ist die Wärmedämmung, beispielsweise bei Kühlgeräten, Gebäuden oder Rohrleitungen. Für dieses Einsatzgebiet werden geschäumte Isocyanataddukte eingesetzt. Für bestimmte Anwendungen, beispielsweise die Rohrdämmung im Off-Shore-Bereich, werden im wesentlichen unge-
20 schäumte Isocyanataddukte als Dämmmaterial eingesetzt. Bei derartigen kompakten Materialien wird die Dämmwirkung durch die Kunststoffmatrix bewirkt.

Da die Dämmwirkung durch die Kunststoffmatrix in vielen Fällen
25 nicht ausreichend ist, werden zur Verbesserung der Dämmwirkung derartiger Materialien häufig Füllstoffe eingesetzt.

So beschreibt WO 96/28684 Kunststoffe, bei denen Barium-Sulfat als hoch dichtes Füllmaterial verwendet wird. Mit diesem Füll-
30 stoff kann jedoch keine niedrige Wärmeleitfähigkeit erreicht werden.

Gemäß DE 197 30 466 wird eine Matrix aus Isocyanuratgruppen enthaltenden-Isocyanataddukten verwendet, die mit einer Kennzahl um
35 1000 unter Verwendung von Alkaliacetat als Katalysator hergestellt werden. Die Matrix des so erhaltenen Produkts weist eine Wärmeleitfähigkeit von weit über 0,200 W/m*K auf. Auch durch eine hohe Konzentration an Mikrohohlglaskugeln im Produkt kann die Wärmeleitfähigkeit nur auf einen Wert um 0,140 W/mK gesenkt
40 werden.

In WO 99/03922 und US 6 387 447 wird die Beschichtung von Rohren mit Polyurethanen sowohl nach dem Rotationsverfahren als auch nach dem klassischen Gießverfahren im Formenguss beschrieben. Die
45 Anwendung dieser Rohre liegt im Off-Shore-Bereich. Beansprucht werden Beschichtungsmassen aus Polyurethan beziehungsweise Polyisocyanurat, gefüllt mit Mikrohohlkugeln, die eine Druckfestig-

- keit >10bar besitzen. Diese mit Mikrohohlkugeln gefüllten Isolierbeschichtungen sollen Wärmeleitzahlen $< 0,180 \text{ W/m}^{\circ}\text{K}$ aufweisen. Der wärmeleitfähigkeitssenkende Einfluss durch die Mitverwendung von Mikrohohlkugeln ist bekannt und nachvollziehbar, 5 da die Mikrohohlkugeln selbst eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit als die Kunststoffmatrix besitzen und sich die Gesamtwärmeleitfähigkeit additiv aus der Wärmeleitfähigkeit der Kunststoffmatrix und der der Mikrohohlkugeln zusammensetzt.
- 10 In EP 636 467 wird ein Verfahren zur Herstellung von Off-Shore-Rohren beschrieben. Dabei wird das Polyurethan mit einer rotierenden Düse auf die Rohre aufgetragen. Zur Durchführung des Verfahrens ist eine gute Fließfähigkeit der Aufbaukomponenten erforderlich. Das zur Herstellung der Rohre beschriebene Polyurethan- 15 System verwendet als Isocyanat ein Prepolymer aus monomerem Diphenylmethandiisocyanat (MDI). Die Menge des in den beschriebenen Rezepturen eingesetzten Isocyanats ist mit etwa 55 Gew.-% sehr hoch. Derartige Rezepturen zeigen zumeist recht gute mechanische Eigenschaften, die Wärmeleitfähigkeit ist jedoch für viele 20 Anwendungsfälle zu hoch.

- Da zur Einstellung einer geringen Wärmeleitfähigkeit nur eine begrenzte Menge an Füllstoffen ohne negative Einflüsse für die mechanischen Eigenschaften in die Polyurethan eingearbeitet werden kann, sind für eine Senkung der Wärmeleitfähigkeit auf diesem Weg Grenzen gesetzt. 25

- Aufgabe der Erfindung war es daher, Isocyanataddukte bereitzustellen, deren Kunststoffmatrix eine geringe Wärmeleitfähigkeit 30 aufweist, ohne dass es zu Nachteilen bei der Verarbeitung oder den mechanischen Eigenschaften der Isocyanataddukte kommt.

- Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine Matrix aus Isocyanataddukten, insbesondere aus Polyurethan, mit einem kristal- 35 linem Anteil unter 10 J/g, gemessen mit Differential-Scanning Calorimetrie nach DIN 51 004 bei 20K/min; zwischen Raumtemperatur bis 250°C unter Verwendung von Stickstoff mit 3l/h als Trägergas und einem Aromatengehalt, angegeben als Kohlenstoffatome in aromatischen Ringen, kleiner als 31 Gew.-%, eine niedrige Wärmeleit- 40 fähigkeit aufweist. Die Messungen wurden mit einem DSC-Gerät "DSC 7" von Perkin Elmer Instruments durchgeführt.

- Gegenstand der Erfindung sind demnach Isocyanataddukte, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit Ver- 45 bindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, mit einem kristallinen Anteil von kleiner 10 J/g, bestimmt durch Differential-Scanning Calorimetrie nach

3

DIN 51004 bei 20K/min; von Raumtemperatur bis 250°C unter Verwendung von Stickstoff mit 3l/h als Trägergas zwischen Raumtemperatur und 250°C und einem Aromatengehalt, angegeben als Kohlenstoffatome in aromatischen Ringen, von , kleiner als 31 Gew.-%, 5 bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanataddukte.

Unter Polymermatrix versteht man das feste Polymermaterial, welches das Reaktionsprodukt von Polyolkomponente und Isocyanatkomponente abzüglich Füllstoffe und Hohlräume ist.

10

Der kristalline Anteil der Isocyanataddukte der ist bevorzugt < 7 J/g, besonders bevorzugt < 3 J/g, insbesondere nicht nachweisbar. Die Nachweisgrenze des angegebenen Verfahrens nach DIN 51004 liegt bei etwa 0,5 J/g.

15

Der Aromatengehalt liegt bevorzugt zwischen 5 Gew.-% und 31 Gew.-%, insbesondere zwischen 10 und 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymermatrix.

20 Derartige Isocyanataddukte weisen auch ohne den Zusatz von Füllstoffen, wie Mikrohohlkugeln, insbesondere Mikrohohlglaskugeln, Wärmeleitfähigkeiten kleiner 0,20 W/m*K bevorzugt kleiner 0,19 W/m*K, besonders bevorzugt < 0,18 W/m*K, bei 23°C, bestimmt nach der Hitzdrahtmethode, publiziert von Ebert H.-P. et al. High Temp.-High Press, 1993, 25, 391-402, auf. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode findet sich weiter unten.

Die Herstellung dieser Isocyanataddukte kann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgen durch Umsetzung von

30

a) mindestens difunktionellen Isocyanaten mit

b) mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von

35

c) Katalysatoren

dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestes ein Polyetherol bi) mit einer

40 Funktionalität größer 2,5, bevorzugt größer 3, besonders bevorzugt größer 4 und einer Molmasse größer 300, bevorzugt zwischen 300 und 1000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 300 und 700 g/mol, und mindestens ein Polyol bii) mit Molmasse größer

1000 g/mol, bevorzugt größer 2000 g/mol und einer Funktionalität 45 zwischen 1,7 und 3 enthalten und die Umsetzung bei einer Kennzahl kleiner 200 durchgeführt wird. Es ist für eine niedrige Wärmeleitfähigkeit bevorzugt eine Kennzahl kleiner 130 zu wählen,

4

besonders bevorzugt sind Kennzahlen kleiner 110, insbesondere solche unter 90.

Dabei verwendet man das Polyetherol bi) vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,1 bis 80 Gewichts-Teilen, und das Polyetherol bii) vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,1 bis 99,9 Gewichts-Teilen jeweils bezogen auf die Komponente b).

Zusätzlich zu den Polyetheralkoholen bi) und bii) kann die Komponente b) noch weitere Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen enthalten.

So kann die Komponente b) zusätzlich mindestens ein Polyetherol biii) mit einer Molmasse kleiner 1000 g/mol und einer Funktionalität kleiner 2,5 enthalten. Der Polyetherol biii), sofern verwendet, kann in einer Menge von 0,1 bis 95 Gewichts-Teilen, bezogen auf die Komponente b), eingesetzt werden.

Die Polyetheralkohole werden nach üblichen und bekannten Verfahren durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen hergestellt. Als Alkylenoxide werden hauptsächlich Ethylenoxid und/oder Propylenoxid einzeln oder in beliebigen Gemischen untereinander eingesetzt. Prinzipiell möglich ist auch der Einsatz von Butylenoxid oder anderen höheren Alkylenoxiden. Die Anlagerung der Alkylenoxide wird zumeist in Anwesenheit von Katalysatoren durchgeführt. Als Katalysatoren werden in der Technik zumeist basische Substanzen, insbesondere Alkalihydroxide, oder Multimetallcyanidverbindungen, auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet, eingesetzt.

Zur Herstellung der Polyetheralkohole bi) können als Starter vorzugsweise Trimethylolpropan, Glycerin, Saccharose, Sorbit (Sorbitol), Sorbit (Sorbitol)/Propylenglykol, Saccharose/Glycerin/Wasser, Saccharose/Diethylenglykol, Saccharose/Glycerin, Saccharose/Penterythrit/Diethylenglykol, Saccharose/Triethanolamin, Ethylendiamin, vicinales TDA, und weitere gebräuchliche hochfunktionelle Starter und/oder deren Gemische eingesetzt werden. Als Starter können auch Vorprodukte aus den genannten Startern und einem Alkylenoxid eingesetzt werden, die in einem separaten Verfahrensschritt hergestellt wurden.

Als Alkylenoxide kommen, wie oben beschrieben, zumeist Propylenoxid und/oder Ethylenoxid zum Einsatz. Die Alkylenoxide können einzeln oder in beliebigen Gemischen miteinander zum Einsatz kommen, wobei bei den Gemischen die Anlagerung der Alkylenoxide ein-

5

zeln hintereinander oder als sogenannte statistische Mischung erfolgen kann.

Zur Herstellung der Polyetheralkohole bii) können als Starter
5 vorzugsweise Propylenglykol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, Glycerin/Wasser, Trimethylolpropan, Triethanolamin, Dipropylenglykol, Ricinusöl eingesetzt werden.

Als Alkylenoxide kommen auch hier zumeist Propylenoxid und
10 Ethylenoxid zum Einsatz. Die Alkylenoxide können einzeln oder in beliebigen Gemischen miteinander zum Einsatz kommen, wobei bei den Gemischen die Anlagerung der Alkylenoxide einzeln hintereinander oder als sogenannte statistische Mischung erfolgen kann.

15 Zur Herstellung der Polyetheralkohole biii) können als Starter vorzugsweise Propylenglykol und/oder Ethylenglykol verwendet werden. Als Alkylenoxide sind auch hier Propylenoxid und/oder Ethylenoxid bevorzugt.

20 Die Polyesterole biv) werden nach üblichen Verfahren durch Kondensation von mehrfunktionellen Carbonsäuren mit mehrfunktionellen Alkoholen hergestellt. Vorzugsweise eingesetzt werden Veresterungsprodukte aus Adipinsäure und Neopentylglykol; Adipinsäure und Propylenglykol; Adipinsäure und Diethylenglykol;
25 Adipinsäure, Ethylenglykol und Propylenglykol; Adipinsäure, Ethylenglykol und Diethylenglykol; Adipinsäure, Ethylenglykol und Butandiol-1,4; Adipinsäure, Diethylenglykol und Trimethylolpropan; Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Propylenglykol und / Trimethylolpropan; Adipinsäure und Dipropylenglykol; Adipinsäure,
30 Phthalsäureanhydrid, Ölsäure und Trimethylolpropan; Adipinsäure, Isophthalsäure und Hexandiol-1,6 sowie Phthalsäureanhydrid, Diethylenglykol und Ethylenglykol.

Die Kristallinität der Polyesterole biv), bestimmt mit DSC,
35 sollte keinen Schmelzpeak bzw. eine Schmelzwärme bis höchstens 7J/g zeigen.

Für bestimmte Einsatzgebiete ist es vorteilhaft, dass die Komponente b) weiterhin mindestens einen Kettenverlängerer bv) enthält. Als Kettenverlängerer werden vorzugsweise difunktionelle
40 Alkohole mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 62 und 400 g/mol eingesetzt. Als besonders geeignet erweisen sich Dipropylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol und andere Diole mit vorwiegend nicht endständigen OH-Gruppen, beispielsweise
45 Pentandiol-1,2 Pentandiol-2,3.

6

Als mindestens difunktionelle Isocyanate a), werden besonders bevorzugt solche auf Basis von MDI mit einer Funktionalität von $>2,0$ eingesetzt. Beispiele sind Mischungen aus 4,4'-MDI mit einem Anteil Anteil an Isomeren und höherfunktionellen Oligomeren.

- 5 Geeignet sind Isocyanate oder Prepolymere auf der Basis von Polymer-MDI, wie sie von der BASF AG unter der Bezeichnung Lupranat[®]M 10, Lupranat[®]M 20, Lupranat[®]M 50, Lupranat[®]M 70, Lupranat[®]M 200 vertrieben werden, oder deren Mischungen bzw. Prepolymere. Der NCO-Gehalt der mindestens difunktionellen Isocyanate a) sollte
- 10 zwischen 25 und 32 Gew.-% liegen. Die Funktionalität der mindestens difunktionellen Isocyanate a) sollte > 2 , vorzugsweise zwischen 2,1 bis 3,0 sein.

- Es können auch Oligomere auf Basis von MDI verwendet werden, wie
- 15 sie von der BASF AG unter der Bezeichnung Lupranat[®] MM 103 vertrieben werden. Die eingesetzte Menge an Isocyanaten ergibt sich aus der Kennzahl bei der Umsetzung. Im allgemeinen sollte die Menge des eingesetzten Isocyanat kleiner 54 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Isocyanataddukts, sein.

- 20 Als Katalysatoren können die üblichen und bekannten Urethan-Bildungskatalysatoren eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren tertiäre Amine, wie Tri-n-propylamin, Triethylamin, Triisopentylamin, Diethylbenzyl-
- 25 amin, Dimethylcyclohexylamin oder Methyilmorpholin, eingesetzt. Falls in den Isocyanataddukten auch Isocyanuratgruppen eingebaut werden sollen, werden übliche Trimerisierungskatalysatoren, wie Dabco[®] TMR 3 (N-Hydroxyalkyl-quaternär-ammonium-carboxylat, Lupragen N 600 (1,3,5-Tris(3-dimethylaminopropyl)-hexahydro-
- 30 s-triazin, Kaliumacetat, mit eingesetzt.

- Falls erforderlich, kann die Wärmeleitfähigkeit der erfindungsgemäßen Isocyanataddukte durch Zusatz von Füllstoffen weiter erniedrigt werden. Bevorzugte Füllstoffe sind Mikrohohlkugeln.
- 35 Beispiele hierfür sind Mikrohohlglaskugeln, beispielsweise Scotch-lite[™] GlassBubbles von 3 M, Mikrokunststoffhohlkugeln, beispielsweise Expancel[®] von AKZO NOBEL oder keramische Mikrohohlkugeln, beispielsweise Cenospheres[®] von Sphere Services INC.. Durch den Zusatz derartiger Füllstoffe kann die Wärmeleitfähigkeit der
- 40 erfindungsgemäßen Isocyanataddukte bis auf Werte von kleiner 0,14 W/m²K gesenkt werden.

- Falls erforderlich, können weitere übliche Hilfs- und/oder Zusatzstoffe, wie sie in der Polyurethanchemie üblich sind,
- 45 mitverwendet werden.

7

Die erfindungsgemäßen Isocyanataddukte eignen sich besonders für den Einsatz als Rohrisolierungen im Off-Shore-Bereich, aber auch im Schiffsbau, für den Einsatz in Sandwich-Plate-Systemen und für die Anwendung im Bauwesen als Isolierstege für Türen und Fenster.

5

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Isocyanataddukte werden zunächst das Isocyanat a) und die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) miteinander vermischt. Dies kann manuell, vorzugsweise jedoch unter Verwendung der bekannten Mischaggregate, insbesondere Mischköpfe, geschehen. Es ist in der Praxis üblich, zu den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) die Katalysatoren c) sowie die gegebenenfalls mitverwendeten Füllstoffe und anderen Hilfs- und/oder Zusatzstoffe zuzusetzen. Diese Mischung wird zumeist als Polyolkomponente bezeichnet.

Das Aufbringen der Reaktionsmischung auf die zu beschichtenden Flächen erfolgt nach bekannten Verfahren. Beispiele hierfür sind das Rotationsgießverfahren, das Formgießverfahren und das Mischtopfverfahren.

Beim Rotationsgießverfahren wird mittels einer Filmdüse ein thixotropierendes Reaktionsgemisch auf ein sich axial drehendes Rohr aufgegossen, wobei über den Vorschub der Düse die gewünschte Beschichtungsdicke eingestellt wird.

Beim Formgießverfahren wird ein vorbehandelter Rohrabschnitt in eine mit Trennmittel behandelte temperierte Form eingelegt, die Form geschlossen, geneigt und an der tiefsten Stelle über einen Schlauch steigend gefüllt, bis das reagierende Polyurethangemisch an der höchsten Stelle aus der Form austritt.

Beim Mischtopfverfahren wird ein bereits reagierendes Polyurethansystem, welches durch eine PUR-Dosiermaschine vorgemischt ist, in einen am Boden offenen Mischtopf geleitet. Gleichzeitig wird mittels eines Schneckendosiergerätes eine definierte Menge an Mikrohohlkugeln eindosiert. Durch eine regulierbare Austrittsöffnung kann das Reaktionsgemisch auf ein rotierendes Rohr oder in eine Form gebracht werden.

40

Die in den Beispielen angeführten Wärmeleitfähigkeiten wurden nach der dynamischen Hitzdrahtmethode bestimmt. Dabei dient der in die Probe eingebettete Draht gleichzeitig als Heizelement und Temperatursensor. Während der Messung wird der Draht mit einer konstanten elektrischen Leistung beheizt. Die zeitliche Entwicklung der mittleren Temperatur des Hitzdrahtes lässt sich anhand des temperaturabhängigen Drahtwiderstandes erfassen. Dieser

8

Temperaturverlauf hängt von der Wärmeleitfähigkeit der Probe ab. Die Wärmeleitfähigkeit der Probe wird durch Anpassung einer analytischen Lösung, publiziert von Ebert H.-P. et al. High Temp.-High Press, 1993, 25, 391-402, an diesen zeitabhängigen Temperaturverlauf unter Berücksichtigung des thermischen Kontaktwiderstandes zwischen Probe und Draht sowie von Wärmeverlusten in axialer Richtung ermittelt.

Die erfindungsgemäßen Isocyanataddukte sind im wesentlichen kompakt und weisen so geringe Wärmeleitfähigkeiten auf, daß sie prinzipiell auch ohne den Zusatz von Füllstoffen zur Wärmeisolierung eingesetzt werden können. Die Herstellung kann ohne Probleme auf üblichen Anlagen erfolgen.

Die Erfindung soll an den nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

Vergleichsbeispiel 1:

20 Komponente A

95,0	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 490, hergestellt durch Polyaddition von 70 % Propylenoxid an Sorbitol
5,0	Gewichtsteile Zeolith-Paste
0,7	Gewichtsteile Dimethylcyclohexylamin

Komponente B

125	Gewichtsteile Lupranat® MM 103
-----	--------------------------------

Mischungsverhältnis A:B = 100: 124
Wärmeleitfähigkeit: 0,243 W/m*K

Vergleichsbeispiel 2:

35 Komponente A

95,0	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 490, hergestellt durch Polyaddition von 66% Propylenoxid an Saccharose/Glycerin
5,0	Gewichtsteile Zeolith-Paste
0,7	Gewichtsteile Dimethylcyclohexylamin

9

Komponente B

125 Gewichtsteile Lupranat® MM 103

Mischungsverhältnis A:B = 100: 124

5 Wärmeleitfähigkeit: 0,256 W/m*K

Vergleichsbeispiel 3:

Komponente A

10

100,0 Gewichtsteile Polyesteralkohol, Veresterungsprodukt aus
Adipinsäure und Ethylenglykol, OH-Zahl 55,

11,0 Gewichtsteile Butandiol- 1,4

1,0 Gewichtsteile Trimethylolpropan

15 1,0 Gewichtsteile Stabilisator

Komponente B

47,5 Gewichtsteile Lupranat® MES

20 Mischungsverhältnis A:B = 100: 42

Wärmeleitfähigkeit: 0,208 W/m*K

Kristallinität: 15 J/g

Vergleichsbeispiel 4:

25

Komponente A

100,0 Gewichtsteile Polyetheralkohol, Polytetrahydrofuran,
OH-Zahl 56,

30 11,0 Gewichtsteile Butandiol- 1,4

1,0 Gewichtsteile Trimethylolpropan

1,0 Gewichtsteile Stabilisator

Komponente B

35

47,5 Gewichtsteile Lupranat® MES

Mischungsverhältnis A:B = 100: 42

Wärmeleitfähigkeit: 0,211 W/m*K

Kristallinität: 13 J/g

40

45

10

Beispiel 1

Komponente A

5	43,9	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 104, hergestellt durch Polyaddition von Propylenoxid an Propylenglykol
	27,5	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 55, hergestellt durch Polyaddition von 86% Propylenoxid und 10 % Ethylenoxid an Glycerin
10	18,0	Gewichtsteile Dipropylenglykol
	5,0	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 490, Polyaddition von 70% Propylenoxid an Sorbitol
	5,0	Gewichtsteile Zeolith-Paste
	0,5	Gewichtsteile DC-MSA Antifoam
15	0,1	Gew.-Teile Kaliumacetat

Komponente B

Lupranat® M 20S

20

Mischungsverhältnis A:B = 100: 60

Kennzahl 101

Wärmeleitfähigkeit: 0,173.W/m*K

MDI-Gehalt: 37,5%

25 Aromatengehalt: 21,6%

Kristallinität: nicht nachweisbar

Durch Zugabe von 19 Gew.-% (in PUR) 3M - Scotchlite Glasbubbles® Typ S 32 wurde eine Wärmeleitfähigkeit von ca. 0,135 W/m*K erreicht.

30

Beispiel 2

Komponente A

35

	26,25	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 104, hergestellt durch Polyaddition von Propylenoxid an Propylenglykol
	27,5	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 55, hergestellt durch Polyaddition von 86 % Propylenoxid und 10 %
40		Ethylenoxid an Glycerin
	14,7	Gewichtsteile Dipropylenglykol
	5,0	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 490, hergestellt durch Polyaddition von 70 % Propylenoxid an Sorbitol
	21,0	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 28, hergestellt durch Polyaddition von 14 % Ethylenoxid und 84 %
45		Propylenoxid an Glycerin
	5,0	Gewichtsteile Zeolith-Paste

11

0,5 Gewichtsteile DC-MSA Antifoam

0,05 Gewichtsteile Kaliumacetat

Komponente B

5

Lupranat® M 20S

Mischungsverhältnis A:B = 100: 50

Kennzahl 101

10 Wärmeleitfähigkeit: 0,164 W/m*K

MDI-Gehalt: 33,3%

Aromatengehalt: 19,2 Gew.-%

Kristallinität: nicht nachweisbar

15 Beispiel 3

Komponente A

20 79,10 Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 35, hergestellt
 durch Polyaddition von 84% Propylenoxid und 13 % Ethylen-
 oxid an Glycerin

15,90 Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 490, hergestellt
 durch Polyaddition von 70% Propylenoxid an Sorbitol

5,0 Gewichtsteile Zeolith-Paste

25 0,7 Gewichtsteile Dimethylcyclohexylamin

Komponente B

Lupranat M 20 W

30

Mischungsverhältnis A:B = 100: 26,5

Kennzahl 105

Wärmeleitfähigkeit: 0,179 W/m*K

MDI-Gehalt: 20,9%

35 Aromatengehalt: 12,0 Gew.-%

Kristallinität: nicht nachweisbar

Beispiel 4

40 Komponente A

81,40 Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 35, hergestellt
 durch Polyaddition von 84 % Propylenoxid und 13 %
 Ethylenoxid an Glycerin

45 12,60 Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 490, hergestellt
 durch Polyaddition von 66 % Propylenoxid an Saccharose/
 Glycerin

12

1,00 Gewichtsteile Propylenglykol
5,0 Gewichtsteile Zeolith-Paste
0,5 Gewichtsteile Dimethylcyclohexylamin

5 Komponente B

Lupranat® M 10 W

Mischungsverhältnis A:B = 100: 26,1

10 Kennzahl 105

Wärmeleitfähigkeit: 0,171 W/m*K
MDI-Gehalt: 20,7%
Aromatengehalt: 11,9 Gew.-%
Kristallinität: nicht nachweisbar

15

Beispiel 5:

Komponente A

20 74,00 Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 35, hergestellt
durch Polyaddition von 84% Propylenoxid und 13 % Ethylen-
oxid an Glycerin
5,00 Gewichtsteile Polyetheralkohol, OHZ 490, hergestellt
durch Polyaddition von 66% Propylenoxid an Saccharose/
25 Glycerin
6,00 Gewichtsteile Dipropylenglycol
5,0 Gewichtsteile Zeolith-Paste
10,0 Gewichtsteile 3M - Scotchlite Glass Bubbles K1
0,5 Gewichtsteile Dimethylcyclohexylamin

30

Komponente B

Lupranat® M 20W

35 Mischungsverhältnis A:B = 100: 25,4

Kennzahl 105

Wärmeleitfähigkeit: 0,110 W/m*K
MDI-Gehalt: 20,3%
Aromatengehalt: 11,7 Gew.-%

40 Kristallinität: 5,5J/g

45

13

Beispiel 6

Komponente A

5	81,40	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 35, hergestellt durch Polyaddition von 84 % Propylenoxid und 13 % Ethylenoxid an Glycerin
	12,60	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 490, hergestellt durch Polyaddition von 66 % Propylenoxid an Saccharose/Glycerin
10		
	1,00	Gewichtsteile Propylenglykol
	5,0	Gewichtsteile Zeolith-Paste
	0,5	Gewichtsteile Dimethylcyclohexylamin

15 Komponente B

Lupranat[®] M 20 W

Mischungsverhältnis A:B = 100: 21,4

20 Kennzahl 85

Wärmeleitfähigkeit: 0,162 W/m*K
MDI-Gehalt: 16,9 %
Aromatengehalt: 9,7 Gew.-%
Kristallinität: nicht nachweisbar

25

30

35

40

45

Isocyanataddukte

Zusammenfassung

5

Gegenstand der Erfindung sind Isocyanataddukte, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, mit einem kristallinen Anteil von kleiner 10 J/g, bestimmt durch

10 Differential-Scanning Calorimetrie nach DIN 51 004 bei 20K/min von Raumtemperatur bis 250°C unter Verwendung von Stickstoff mit 3l/h als Trägergas und einem Aromatengehalt, angegeben als Kohlenstoffatome in aromatischen Ringen, von kleiner als 31 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanataddukte.

15

20

25

30

35

40

45